

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-48925
(P2001-48925A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 8 F 10/00
4/642

識別記号

F I
C 0 8 F 10/00
4/642

テ-マ-ド* (参考)
4 J 0 2 8
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平11-229187
(22) 出願日 平成11年8月13日 (1999.8.13)

(71) 出願人 000005887
三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72) 発明者 杉村 健司
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井化学株式会社
(72) 発明者 高木 幸浩
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井化学株式会社
(72) 発明者 藤田 照典
山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井化学株式会社

最終頁に続く

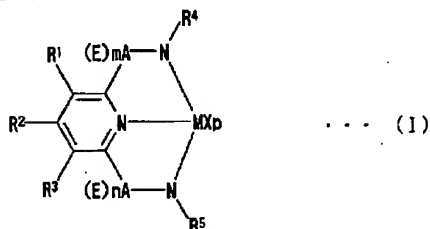
(54) 【発明の名称】 オレフィンの重合方法

(57) 【要約】

【課題】 特定の遷移金属化合物を含む触媒を用いて、高い重合活性でオレフィンを重合または共重合することができるようなオレフィンの重合方法を提供すること

【解決手段】 (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、

【化1】



(式中、Mは、チタン、ジルコニウムなど、R¹~R⁵はハロゲン、炭化水素基など、Aは炭素などを示し、mおよびnは0~2の整数、Eは炭素、窒素などの元素を有する置換基を示し、pは、Mの価数を満たす数であり、Xは、ハロゲン原子などを示す。)

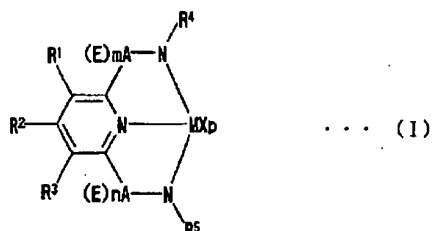
(B) 有機アルミニウムオキシ化合物

とからなるオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させるに際して、上記有機アルミニウムオキシ化合物 (B) を脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素のスラリーとして重合系に添加することを特徴とするオレフィンの重合方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、

【化1】



(式中、Mは、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、R¹～R⁵は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基またはニトロ基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、Aは、互いに同一でも異なってもよく、周期表第13～16族の原子を示し、mおよびnは、0～2の整数を示し、Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示し、Eが複数の場合には、複数のEは、互いに同一でも異なってもよく、またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、pは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、pが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また2個以上のXが互いに連結して環を形成していてもよい。) (B) 有機アルミニウムオキシ化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させるに際して、上記有機アルミニウムオキシ化合物(B)を脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素のスラリーとして重合系に添加することを特徴とするオレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オレフィンの重合方法に関し、さらに詳しくは、特定の遷移金属化合物と有機アルミニウムオキシ化合物とを用いて、オレフィンを重合または共重合させるオレフィンの重合方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】オレフィン重合用触媒としては、いわゆるカミンスキー触媒がよく知られている。この触媒は非常に重合活性が高く、分子量分布が狭い重合体が得られるという特徴がある。

【0003】このようなカミンスキー触媒に用いられる遷移金属化合物としては、たとえばビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド(特開昭58-19309号公報)や、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド(特開昭61-130314号公報)などが知られている。また重合に用いる遷移金属化合物が異なると、オレフィン重合活性や得られたポリオレフィンの性状が大きく異なることも知られている。

【0004】さらに最近新しいオレフィン重合用触媒としてたとえば特開平8-245713号公報には、チタン-窒素結合を有するチタンアミド化合物とアルミノキサンからなるオレフィン重合用触媒が提案されている。

【0005】また、Macromolecules第29巻5241頁(1996年)には、チタン-窒素結合を有するチタンアミド化合物を成分とするオレフィン重合用触媒が記載されている。

【0006】ところでオレフィンの重合において遷移金属化合物とともに用いられる有機アルミニウムオキシ化合物(アルミノキサン)は、通常、炭化水素溶媒中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物と金属塩水和物を接触させることによって製造されている。この際、炭化水素としては、得られる有機アルミニウムオキシ化合物の溶解性に優れた芳香族炭化水素、特にトルエンが用いられており、得られた有機アルミニウムオキシ化合物は通常トルエンの溶液として市販され取り扱われている。しかしながら上述したような遷移金属化合物を含む触媒は、重合系中にトルエンのような芳香族炭化水素が存在すると重合活性が低下するという問題がある。また、有機アルミニウムオキシ化合物からトルエンを留去して有機アルミニウムオキシ化合物を固体状で用いる方法もあるが、工業的に有利な方法ではない。

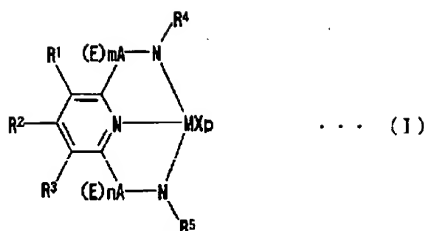
【0007】このため特定の遷移金属化合物を含む触媒を用いて、高い重合活性でオレフィンを重合することができるようなオレフィンの重合方法の出現が望まれていた。

【0008】

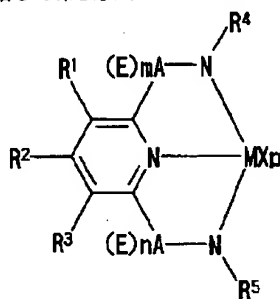
【発明の目的】本発明は、特定の遷移金属化合物を含む触媒を用いて、高い重合活性でオレフィンを重合または共重合することができるようなオレフィンの重合方法を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明に係るオレフィンの重合方法は、(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、
【化2】



(式中、Mは、周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、R¹～R⁵は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基またはニトロ基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、Aは、互いに同一でも異なってもよく、周期表第13～16族の原子を示し、mおよびnは、0～2の整数を示し、Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基を示し、Eが複数場合には、複数のEは、互いに同一でも異なってもよく、またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよく、pは、Mの価数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示し、pが2以上の場合には、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、また2個以上のXが互いに連結して環を形成していてもよく、



【0014】式中、Mは周期表第3～6族の遷移金属原子を示し、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの周期表第4族の遷移金属原子であることが好ましく、特にジルコニウム、チタンが好ましい。なお、M-Nは化学結合または配位結合を示す。

【0015】R¹～R⁵は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基またはニトロ基を示す。

【0016】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭

素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基として具体的に

(B) 有機アルミニウムオキシ化合物

とからなるオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合させるに際して、上記有機アルミニウムオキシ化合物(B)を脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素のスラリーとして重合系に添加することを特徴としている。

【0010】

【発明の具体的な説明】以下、本発明に係るオレフィンの重合方法について具体的に説明する。なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがあり、「重合体」という語は、単独重合体だけでなく、共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0011】本発明では、(A) 下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、(B) 有機アルミニウムオキシ化合物とからなるオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンを重合または共重合させるに際して、前記(B) 有機アルミニウムオキシ化合物を特定の媒体のスラリーとして重合系に添加している。

【0012】まず、本発明で用いられるオレフィン重合用触媒を形成する各成分について説明する。

(A) 遷移金属化合物

本発明で用いられる(A) 遷移金属化合物は、下記一般式(I)で表される遷移金属化合物である。

【0013】

【化3】

素、ヨウ素が挙げられる。炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシルなどの炭素原子数が1～20の直鎖または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、アントリルなどの炭素原子数が6～20のアリール基；これらのアリール基に、前記ハロゲン原子、前記炭素原子数が1～20のアルキル基、前記炭素原子数が6～20のアリール基、後述するような、ハロゲン化炭化水素基、有機シリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、エステル基、アシル基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ニトリル基およびニトロ基などの置換基が

1～5個置換した置換アリール基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロベニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基などが挙げられる。

【0017】ハロゲン化炭化水素基としては、前記炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。有機シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリルなどが挙げられる。

【0018】アルコキシ基として具体的には、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*tert*-ブトキシなどが挙げられる。アリーロキシ基として具体的には、フェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシなどが挙げられる。

【0019】エステル基として具体的には、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、メトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、*p*-クロロフェノキシカルボニルなどが挙げられる。アシル基として具体的には、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、バレリル、パルミトイル、ステアロイル、オレオイル、ベンゾイル、トルオイル、サリチロイル、シンナモイル、ナフトイル、フロイルなどが挙げられる。

【0020】アミド基として具体的には、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*-メチルベンズアミドなどが挙げられる。アミノ基として具体的には、ジメチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノなどが挙げられる。

【0021】スルホンアミド基として具体的には、フェニルスルホンアミド、*N*-メチルフェニルスルホンアミド、*N*-メチル-*p*-トルエンスルホンアミドなどが挙げられる。スルホニル基として具体的には、メシル、エタンスルホニル、メトキシスルホニル、ベンゼンスルホニル、トシルなどが挙げられる。

【0022】これらのうち、 $R^1 \sim R^3$ は、水素原子、炭化水素基、有機シリル基であることが好ましい。また、 R^4 および R^5 は、炭化水素基、有機シリル基、アシル基、スルホニル基であることが好ましく、特に炭素原子数1～20のアルキル基が1～5個置換した置換アリール基が好ましい。なお、 $R^1 \sim R^5$ で示される基のうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結してそれぞれが結合する炭素原子とともに芳香族環、脂肪族環などの環を形成していてもよい。

【0023】Aは、互いに同一でも異なってもよく、周期表第13～16族の原子を示し、具体的にはホウ素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原

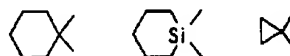
子、リン原子、硫黄原子、ゲルマニウム原子、セレン原子、スズ原子などが挙げられ、炭素原子またはケイ素原子であることが好ましい。

【0024】 m および n は、0～2の整数である。Eは、炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を有する置換基であり、好ましくは炭素、水素、窒素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素を含有する置換基である。Eが複数の場合には、複数のEは、互いに同一でも異なってもよく、またEで示される2個以上の基が互いに連結して環を形成していてもよい。

【0025】このような $-(E)_m-A-$ および $-(E)_n-A-$ で示される基として具体的には $-CH_2-$ 、 $-C(Me)_2-$ 、 $-C(Ph)_2-$ 、 $-Si(Me)_2-$ 、 $-Si(Ph)_2-$ 、 $-Si(Me)(Ph)-$ 、

【0026】

【化4】



などのような基が挙げられる。

【0027】なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Phはフェニル基を示す。

【0028】 p は、 M の価数を満たす数であり、0～4の整数である。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、ケイ素含有基を示す。なお、 p が2以上の場合には、Xで示される複数の基は、互いに同一でも異なってもよい。

【0029】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。炭素原子数が1～20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基などが挙げられ、より具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシルなどのアルキル基；シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのシクロアルキル基；ビニル、プロベニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基；フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ビフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントリル、フェナントリルなどのアリール基が挙げられる。

【0030】炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基としては、前記炭素原子数が1～20の炭化水素基にハロゲンが置換した基が挙げられる。酸素含有基としては、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシな

どのアリアルアルコキシ基などが挙げられる。

【0031】イオウ含有基としては、前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基、ならびにメチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基が挙げられる。

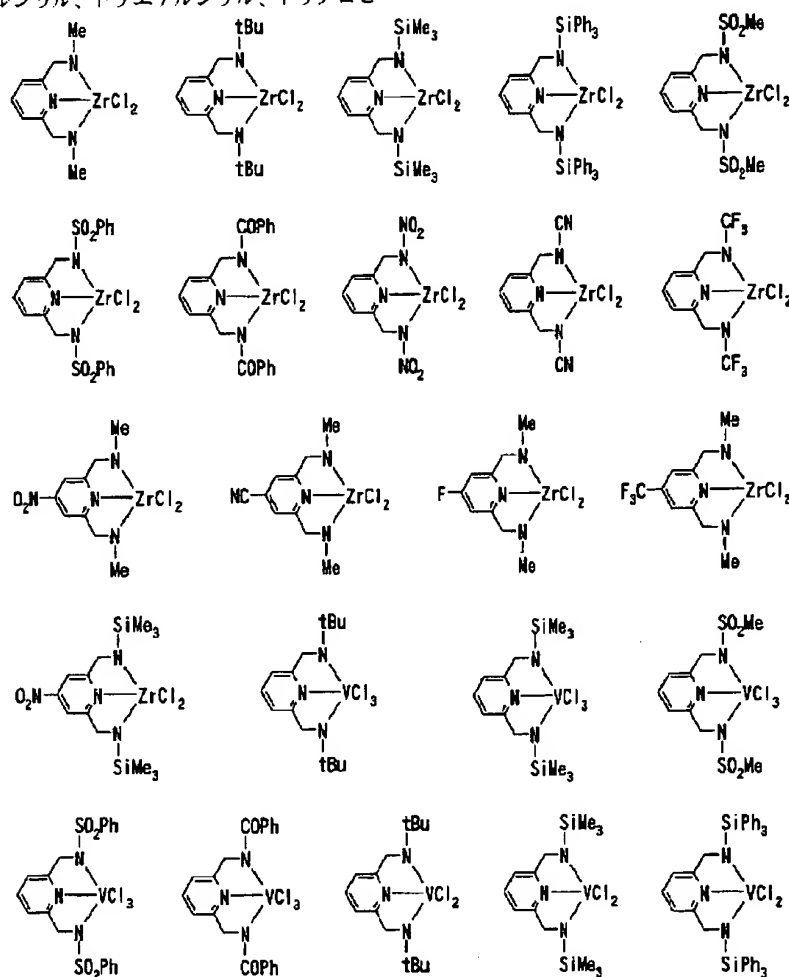
【0032】ケイ素含有基としては、メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル；ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル；トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピル

ルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルのシリルエーテル；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリアル基などが挙げられる。

【0033】これらのうち、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基またはスルフォネート基であることが好ましい。またpが2以上の場合には、2個以上のXが互いに連結して環を形成していてもよい。以下に、上記一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

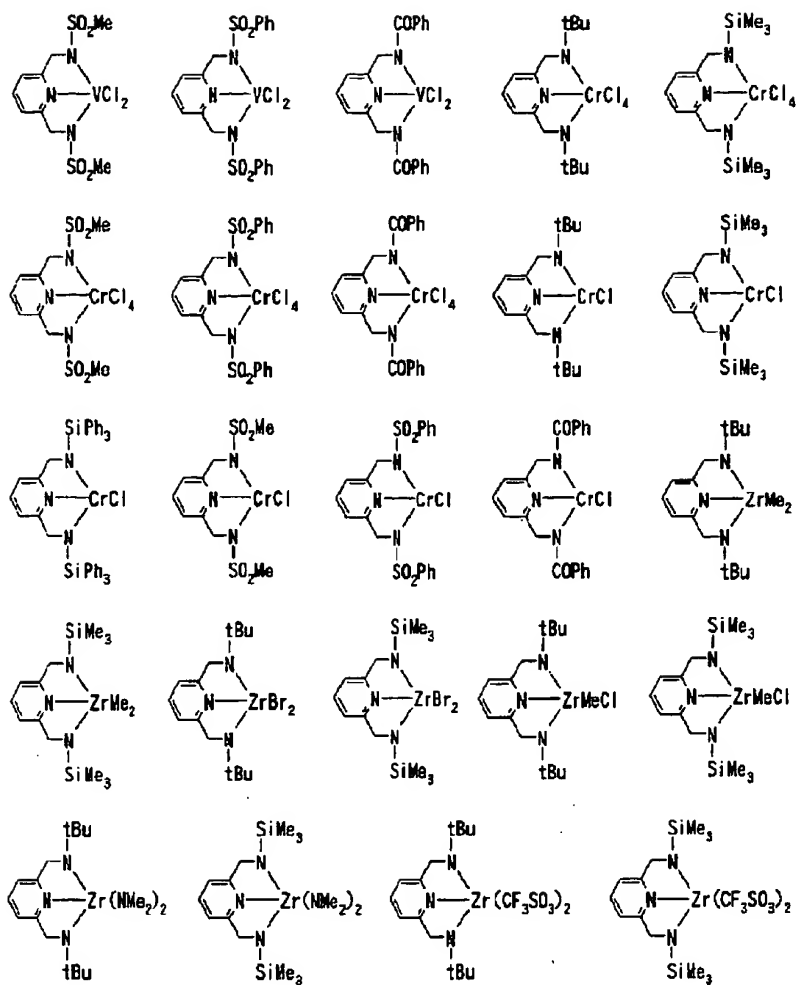
【0034】

【化5】



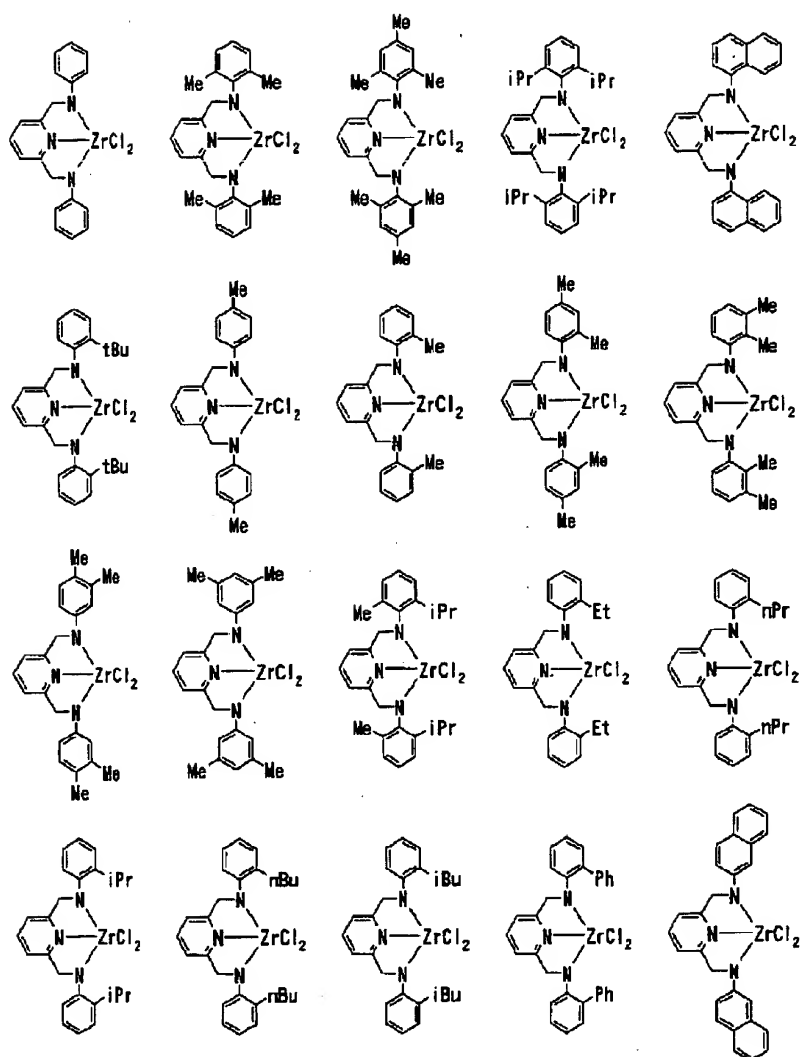
【0035】

【化6】



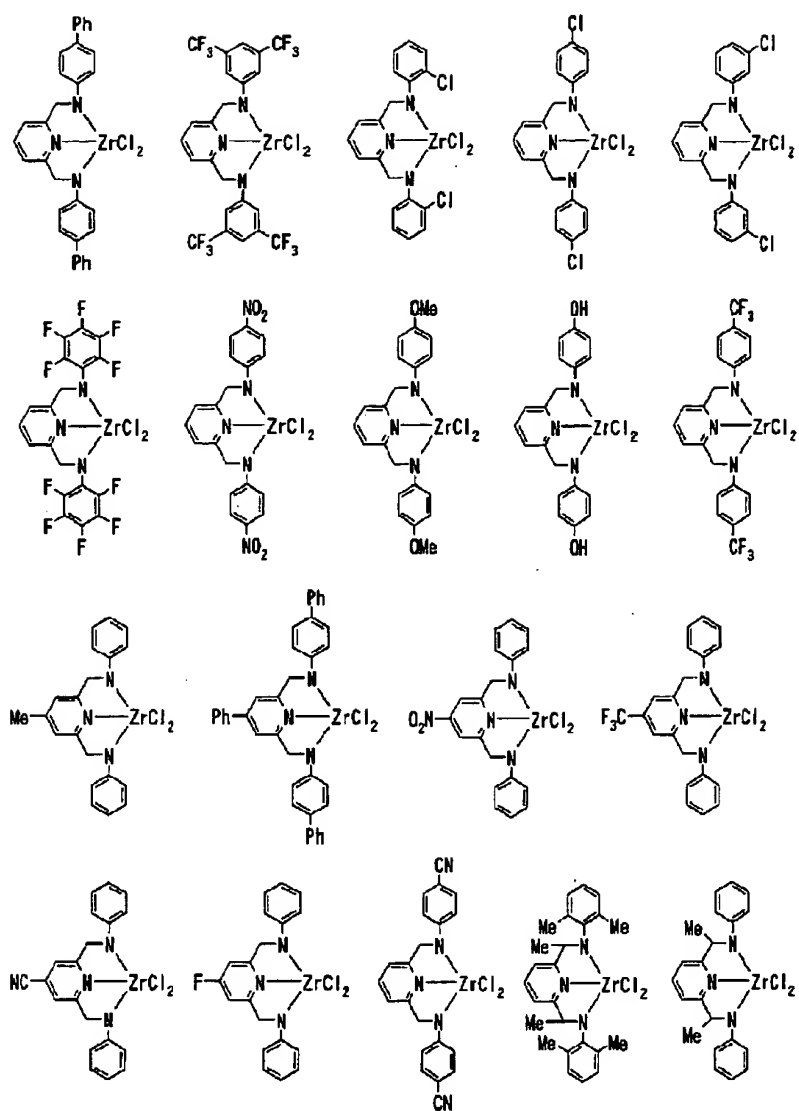
【0036】

【化7】



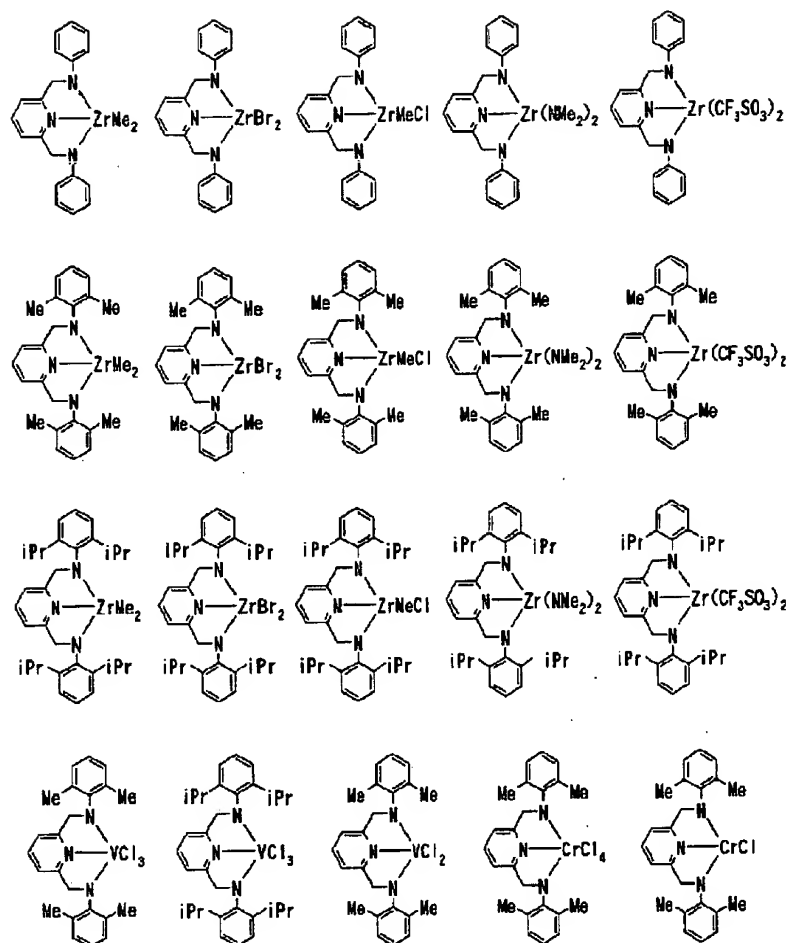
【0037】

【化8】



【0038】

【化9】



【0039】なお、上記例示中、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、nPrはn-プロピル基を示し、iPrはイソプロピル基を示し、nBuはn-ブチル基を示し、iBuはイソブチル基を示し、tBuはtert-ブチル基を示し、Phはフェニル基を示す。本発明では、上記のような化合物において、ジルコニウムをチタン、ハフニウムに置き換えた遷移金属化合物、バナジウムをニオブ、タンタルに置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0040】これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また炭化水素あるいはハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。本発明では、遷移金属アミド化合物(A)は炭化水素、特に後述する脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素(b)に希釈して用いることが好ましい。

【0041】また上記のような遷移金属化合物(A)は、粒子状担体化合物と接触させて、担体化合物とともに用いることもできる。担体化合物としては、SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、MgO、ZrO₂、CaO、TiO₂、ZnO、Zn₂O、SnO₂、BaO、ThO₂などの無機担体化合物、ポリエチレン、ポリプロピレン、

ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの樹脂を用いることができる。これらの担体化合物は、2種以上組み合わせて用いることもできる。

【0042】(B)有機アルミニウムオキシ化合物
本発明では、有機アルミニウムオキシ化合物(B)を後述するように脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素(b)のスラリーとして用いるが、まず有機アルミニウムオキシ化合物(B)について説明する。

【0043】本発明で用いられる(B)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0044】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、ト

リアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0045】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、後述する(C-1)に属する有機アルミニウム化合物として例示するものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【0046】これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0047】上記のような有機アルミニウムオキシ化合物(B)は、通常、トルエン溶液として市販されるかまたは取り扱われている。なお、本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物(B)は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。

【0048】また、有機アルミニウムオキシ化合物(B)は、上述した担体化合物に担持させて用いることもできる。本発明では、上記のような有機アルミニウムオキシ化合物(B)は、脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素(b)のスラリーとして重合系に供給される。

【0049】本発明で用いられる脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素(b)として具体的には、オクタン、デカン、2,2-ジメチルプロパン、2-メチルブタン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、2,2,3-トリメチルブタン、n-ペンタン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2,2-ジメチルペンタン、3,3-ジメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、2,4-ジメチルペンタン、n-ヘキサン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、ジメチルシクロペンタンなどが挙げられる。これらは混合して用いてもよい。

【0050】本発明で用いられる脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素(b)は、好ましくは沸点が100℃以下であり、さらに好ましくは90℃以下、特に好ましくは75℃以下である。

【0051】有機アルミニウムオキシ化合物(B)のスラリーは、有機アルミニウムオキシ化合物(B)を脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素(b)中に分散させることにより適宜調製されるが、具体的に以下のようにし

て調製される。

(1) 有機アルミニウムオキシ化合物(B)のトルエン溶液からトルエンを留去し、得られた粉末状有機アルミニウムオキシ化合物(B)を機械的に粉碎して脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素(b)に懸濁させる方法、

(2) 有機アルミニウムオキシ化合物(B)のトルエン溶液からトルエンを留去し、得られた粉末状有機アルミニウムオキシ化合物(B)に脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素(b)を添加した後、有機アルミニウムオキシ化合物(B)を機械的に粉碎させる方法、(3) 有機アルミニウムオキシ化合物(B)のトルエン溶液を、脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素(b)と接触させて有機アルミニウムオキシ化合物(B)を析出させた後、媒体交換をする方法。

【0052】この際用いられる有機アルミニウムオキシ化合物(B)のトルエン溶液は、通常、濃度がアルミニウム原子に換算して0.1~10モル/リットル、好ましくは0.5~7モル/リットル、さらに好ましくは0.5~5モル/リットルである。

【0053】またスラリーを調製するに際して、脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素(b)は、有機アルミニウムオキシ化合物(B)のトルエン溶液に対して、容量比で、0.3~10、好ましくは0.5~5の量で用いられる。

【0054】なお上記説明においては、有機アルミニウムオキシ化合物(B)のトルエン溶液を用いる場合について説明したが、有機アルミニウムオキシ化合物(B)のトルエン溶液の代わりに有機アルミニウムオキシ化合物(B)のベンゼン溶液などを用いることもできる。

【0055】本発明では、このように調製されたスラリー中において固体状の有機アルミニウムオキシ化合物(B)は、比表面積が10m²/g以上であることが好ましく、さらに100m²/g以上であることがより好ましい。

【0056】なお本発明において、比表面積は、たとえば GUANTACHROME 社製 MONOSORB-MS-12 を用いて、一般的なBET法により測定することができる。比表面積を測定するに際しては、有機アルミニウムオキシ化合物(B)は、減圧下で乾燥し、窒素雰囲気下で採取し、測定操作を行なうことが望ましい。

【0057】このように有機アルミニウムオキシ化合物(B)を脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素(b)のスラリーとして重合器に供給すると、高い重合活性でオレフィンの重合または共重合を行なうことができる。

【0058】本発明で用いられるオレフィン重合用触媒は、上記のような遷移金属化合物(A)と有機アルミニウムオキシ化合物(B)とから形成されるが、これらとともに必要に応じて後述するような有機金属化合物(C)を含有していてもよい。

【0059】(C)有機金属化合物

本発明で用いられる(C)有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0060】本発明で用いられる(C)有機金属化合物として、具体的には下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

【0061】

(C-1) 一般式 $R^a_n Al(OR^b)_m H_p X_q$ (式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0062】(C-2) 一般式 $M^2 Al R^a$

(式中、 M^2 は Li 、 Na または K を示し、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。) で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物。

【0063】(C-3) 一般式 $R^a R^b M^3$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 M^3 は Mg 、 Zn または Cd を示す。) で表される第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

【0064】前記(C-1)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

一般式 $R^a_n Al(OR^b)_3-n$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 m は好ましくは1.5~3の数である。) で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_n Al X_{3-n}$

(式中、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は好ましくは $0 < m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_n Al H_{3-n}$

(式中、 R^a は炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 m は好ましくは $2 \leq m < 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物、

一般式 $R^a_n Al(OR^b)_n X_q$

(式中、 R^a および R^b は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、 X はハロゲン原子を示し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + q = 3$ である。) で表される有機アルミニウム化合物。

【0065】(C-1)に属するアルミニウム化合物としてより具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルア

ルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリベンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ*n*-アルキルアルミニウム。トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ*tert*-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム。トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム。ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド。 $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_9)_z$ (式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。) などと表されるイソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム。イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド。ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド。エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド； $R^a_{2.5} Al(OR^b)_{0.5}$ などと表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム。ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム(2,6-ジ*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス(2,6-ジ*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム(2,6-ジ*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス(2,6-ジ*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシド)などのアルキルアルミニウムアリーロキシド；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム。ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウム

ヒドリド、エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシプロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0066】また(C-1)に類似する化合物も使用することができ、たとえば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。このような化合物として具体的には、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ などを挙げることができる。

【0067】前記(C-2)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$

$LiAl(C_7H_{15})_4$ などを挙げることができる。

【0068】さらにその他にも、(C)有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムプロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムプロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムプロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0069】また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、たとえばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0070】これらのうち、有機アルミニウム化合物が好ましい。上記のような(C)有機金属化合物は、1種単独でまたは、2種以上組み合わせて用いられる。本発明では、有機金属化合物(C)は、炭化水素に希釈して用いてもよく、特に上述のような脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素(b)に希釈して用いることが好ましい。

【0071】本発明に係るオレフィンの重合方法に使用される重合用触媒は、上記のような成分(A)と、成分(B)と、必要に応じて成分(C)とからなる。重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

(1) 成分(A)と、成分(B)とを任意の順序で重合器に添加する方法。

(2) 成分(A)、成分(B)および成分(C)とを任意の順序で重合器に添加する方法。

(3) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。

(4) 成分(A)と成分(B)を予め接触させた触媒成分、および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) 成分(A)、成分(B)および成分(C)とを予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。

(6) 成分(A)、成分(B)および成分(C)とを予め接触させた触媒成分、および成分(C)を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合成分(C)は、同一でも異なってもよい。

【0072】本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれにおいても実施でき、好ましくは液相重合法が採用される。液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。これらの不活性炭化水素媒体のうちで脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素が好ましい。また、重合に用いる α -オレフィン、脂環族ビニル化合物、環状オレフィン自身を溶媒として用いることも好ましい。

【0073】液相重合における反応系内の成分(A)の濃度は、通常 10^{-8} ～ 10^{-2} モル/リットル、好ましくは 10^{-7} ～ 10^{-3} モル/リットルとなるような量で用いられる。

【0074】成分(B)は、成分(B)中のアルミニウム原子と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(B)/M〕が、通常10～5000、好ましくは20～2000となるような量で用いられる。

【0075】必要に応じて用いられる成分(C)は、成分(C)と、成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比〔(C)/M〕が、通常0.01～5000、好ましくは0.05～2000となるような量で用いられる。

【0076】また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50～200℃、好ましくは0～170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧～100kg/cm²、好ましくは常圧～50kg/cm²の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。

【0077】このようなオレフィン重合用触媒により重合することができるオレフィンとして下記が例示され

る。エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が2~20の α -オレフィン。スチレン、ジメチルスチレン類、アリルベンゼン、アリルトルエン類、ビニルナフタレン類、アリルナフタレン類などの芳香族ビニル化合物；ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘプタン、アリルノルボルナンなどの脂環族ビニル化合物。シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどの環状オレフィン。ブタジエン、イソブレン、4-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエンなどの炭素原子数が4~20の鎖状ポリエン。5-エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどの環状ポリエン；アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸、およびそのナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウムなどの金属塩。アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸セブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの α 、 β -不飽和カルボン酸エステル；マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの不飽和ジカルボン酸およびその酸無水物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類。アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジル基含有単量体、塩化ビニル、フッ化ビニルなどのハロゲン含有オレフィンなどが挙げられる。これらのオレフィン、単独であるいは2種以上組み合わせる用いることができる。

【0078】

【発明の効果】本発明に係るオレフィンの重合方法によれば、高い重合活性でオレフィンを重合または共重合す

ることができる。また、得られたポリオレフィン、臭気が少ない。

【0079】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

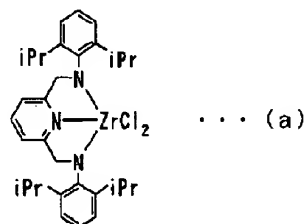
【0080】

【実施例1】[メチルアルミノキサンのヘキサンスラリー(B-1)の調製]窒素雰囲気下、攪拌翼を備えた内容積500mlのガラス製反応器に、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(アルミニウム原子に換算して1.5モル/リットル)100mlを装入し、攪拌下、室温において、窒素置換したヘキサン100mlを1時間かけて滴下した。生成した固体状のメチルアルミノキサンを濾過後、ヘキサンにより洗浄し、減圧下に乾燥させ、一部を分析用に取り出した以外は、ヘキサンに懸濁させてメチルアルミノキサンのヘキサンスラリー(B-1)(アルミニウム原子に換算して1.0モル/リットル)を調製した。得られたメチルアルミノキサンの比表面積は182 m^2/g であった。

【0081】[重合]十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにヘプタン250ml、次いで1-オクテンを10ml装入し、エチレンを100リットル/時間の量で流通させ、25℃で20分間保持させておいた。これに、上記で得られたメチルアルミノキサンのヘキサンスラリー(B-1)を2ml、引き続き、下記式(a)で示される遷移金属化合物(A-1)のヘプタン溶液(1ミリモル/リットル)を5ml加え重合を開始した。エチレングスを100リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、25℃で30分間、重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、エチレン含量94モル%のポリマー2.91gが得られた。

【0082】

【化10】



【0083】

【比較例1】実施例1の重合において、重合溶媒のヘプタン250mlの代わりにトルエン250ml、メチルアルミノキサンのヘキサンスラリー(B-1)の代わりにメチルアルミノキサンのトルエン溶液(アルミニウム原子に換算して1.5モル/リットル)1.33mlを用い

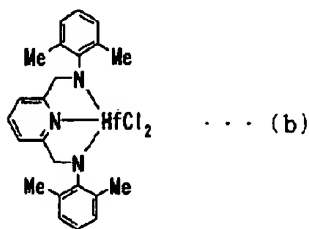
たこと以外は実施例1と同様にしてエチレンと1-オクテンとの共重合を行った。その結果、エチレン含量95モル%のポリマー1.28gが得られた。

【0084】

【実施例2】十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにヘプタン250mlを装入し、これにエチレンを100リットル/時間で流通させ、25℃で10分間放置した。その後、実施例1で得られたメチルアルミノキサンのヘキサンスラリー(B-1)を2ml、引き続き、下記式(b)で示される遷移金属化合物(A-2)のヘプタン溶液(1ミリモル/リットル)5mlを加え重合を開始した。エチレンガスを100リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、25℃で30分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、ポリマー1.33gが得られた。

【0085】

【化11】



【0086】

【比較例2】実施例2の重合において、重合溶媒のヘプタン250mlの代わりにトルエン250ml、メチルアルミノキサンのヘキサンスラリー(B-1)の代わりにメチルアルミノキサンのトルエン溶液(アルミニウム原子に換算して1.5モル/リットル)1.33mlを用いたこと以外は実施例2と同様にしてエチレンの重合を行った。その結果、ポリマー0.59gが得られた。

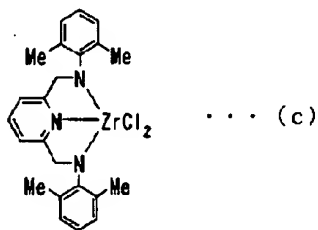
【0087】

【実施例3】十分に窒素置換した内容積500mlのガラス製オートクレーブにヘプタン250mlを装入し、これにエチレンを100リットル/時間で流通させ、25℃で10分間放置した。その後、実施例1で得られたメチルアルミノキサンのヘキサンスラリー(B-1)を2ml、引き続き、下記式(c)で示される遷移金属化合物(A-3)のヘプタン溶液(1ミリモル/リットル)5mlを加え重合を開始した。エチレンガスを100リットル

/時間の量で連続的に供給し、常圧下、25℃で30分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。重合反応液を大過剰のメタノール-塩酸溶液に加え、得られたポリマーを、130℃で12時間減圧下に乾燥させた。その結果、ポリマー3.97gが得られた。

【0088】

【化12】



【0089】

【実施例4】[メチルアルミノキサンのデカンスラリー(B-2)の調製]窒素雰囲気下、攪拌翼を備えた内容積500mlのガラス製反応器に、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(アルミニウム原子に換算して1.5モル/リットル)100mlを装入し、攪拌下、室温において、窒素置換したデカン100mlを1時間かけて滴下した。生成した固体状のメチルアルミノキサンスラリーからトルエンを減圧下(45℃、10mmHg)に留去した。これにデカンを加えてメチルアルミノキサンのデカンスラリー(B-2)(アルミニウム原子に換算して0.9モル/リットル)を調製した。得られたメチルアルミノキサンの比表面積は181m²/gであった。

【0090】[重合]実施例3の重合において、メチルアルミノキサンのヘキサンスラリー(B-1)の代わりに上記で得られたメチルアルミノキサンのデカンスラリー(B-2)を2.22ml用いたこと以外は実施例3と同様にしてエチレンの重合を行った。その結果、ポリマー3.81gが得られた。

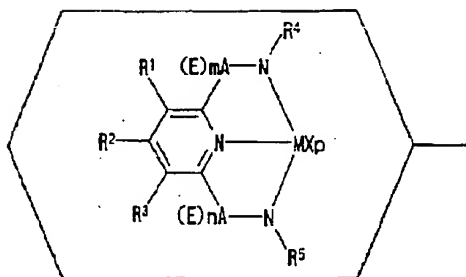
【0091】

【比較例3】実施例3の重合において、重合溶媒のヘプタン250mlの代わりにトルエン250ml、メチルアルミノキサンのヘキサンスラリー(B-1)の代わりにメチルアルミノキサンのトルエン溶液(アルミニウム原子に換算して1.5モル/リットル)1.33mlを用いたこと以外は実施例3と同様にしてエチレンの重合を行った。その結果、ポリマー1.73gが得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るオレフィン重合触媒の触媒工程を示す説明図である。

【図1】



M : 周期表第3～6族の遷移金属原子

m および n : 0 ないし 2 の整数

$R^1 \sim R^5$: 水素、ハロゲン、炭化水素基等

E : 炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる
少なくとも1種の元素を有する置換基

p : Mの価数を満たす数、

X : 水素、ハロゲン、炭化水素基等

(B) 有機金属成分

有機アルミニウムオキシ化合物

*1

(有機金属化合物)

オレフィン

*1 : 脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素のスラリーとして重合系に添加

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J02S AA01A AB00A AB01A AC01A
AC02A AC22A AC26A AC27A
AC31A AC37A AC38A AC42A
BA00A BA01B BA02B BB00A
BB01B BB02B BC01B BC05B
BC06B BC15B BC16B BC17B
BC19B BC24B BC25B BC27B
BC29B CA26C CA27C CA28C
CA29C CB02C EB02 EB04
EB05 EB07 EB08 EB09 EB10
EB12 EB13 EB17 EB18 EB21
EB25 FA01 FA02 FA03 FA04
4J100 AA02P AA03P AA07P AA09P
AA15P AA16P AA17P AA19P
AA20P AA21P AB00P AB01P
AB02P AB04P AB07P AC03P
AC23P AG02P AG04P AG05P
AG36P AJ02P AJ08P AJ09P
AK08P AK13P AK20P AK21P
AK31P AK32P AL03P AL04P
AL10P AL46P AR03P AR04P
AR09P AR11P AR22P AS02P
AS03P AS04P AS11P AS21P
BB07P BC54P CA01 FA09
FA19 FA21 FA22